

L13 ANSWER 1 OF 8 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
 AN 1994-079445 [10] WPIDS  
 DNC C1994-036089  
 TI Catalyst prodn. for synthesising unsatd. aldehyde and unsatd. carboxylic acid - comprises concentrating mixed soln. of aq. slurry comprising molybdenum bismuth and iron to specified specific gravity, and coating on inactive carrier treated with heated air and/or nitrogen.  
 DC A41 E17 J04  
 PA (MITR) MITSUBISHI RAYON CO LTD  
 CYC 1  
 PI JP 06031171 A 19940208 (199410)\* 6p B01J023-88 <--  
 JP 3176728 B2 20010618 (200136) 6p B01J023-88  
 ADT JP 06031171 A JP 1992-207088 19920710; JP 3176728 B2 JP 1992-207088 19920710  
 FDT JP 3176728 B2 Previous Publ. JP 06031171  
 PRAI JP 1992-207088 19920710  
 IC ICM B01J023-88  
 ICS B01J037-02; B01J037-08; C07C045-35; C07C047-22; C07C051-23; C07C051-25; C07C057-05  
 ICA C07B061-00  
 AB JP 06031171 A UPAB: 19940421  
 Propylene, isobutylene, or tert. butanol is oxidised in gas phase by using molecular oxygen to synthesise each corresp. unsatd. aldehyde and unsatd. carboxylic acid. The catalyst for this reaction contains at least Mo, Bi, and Fe and is produced by concentrating a mixed soln. of slurry contg. the raw materials of the catalyst to its specific gravity 1.25- 1.60; supplying it to an inactive carrier (average grain dia. 1-6 mmo/) which is flowed by 200-500 deg. C heated air and/or nitrogen gas; coating onto the carrier and then burning.  
 ADVANTAGE - Prodn. of the catalyst is shortened.  
 In an example, 500 pts. ammonium para-molybdate, 43.1 pts. ammonium-para-tungstate, and 1.4 pts. potassium nitrate were added to 1,000 pts. water and heated and stirred. (A liquid) 41.9 pts. 60% nitric acid was added to 600 pts. water. To it was added 114.5 pts. bismuth nitrate, 95.3 pts. ferric nitrate, 309.0 pts. cobalt nitrate, 7.0 pts. zinc nitrate, and 400 pts. water (B liquid). B Liquid was added to A liquid to be slurry. 24.1 pts. antimony trioxide was added to the slurry and heated to obtain specific gravity of 1.45. The slurry was supplied to 3 mmo/ alumina flown by 300 deg. C air. The slurry was coated on the alumina. It was heated at 500 deg. C for 6 hrs.  
 Dwg.0/0  
 FS CPI  
 FA AB; DCN  
 MC CPI: A01-D05; E10-C04G; E10-C04H; E10-D01A; E10-D01C; E31-M; E35; J04-E04; N02-A; N03-D02; N03-H



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-31171

(43) 公開日 平成6年(1994)2月8日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 23/88		Z 8017-4G		
37/02	301	M 7821-4G		
37/08		7821-4G		
C07C 45/35				
47/22	A	7457-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1 (全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-207088	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22) 出願日	平成4年(1992)7月10日	(72) 発明者	塩谷 徹 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	大北 求 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 吉沢 敏夫

(54) 【発明の名称】 不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸合成用触媒の製造法

## (57) 【要約】

【目的】 不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸合成用触媒製造の工程短縮

【構成】 触媒原料を含む混合溶液又は水性スラリーを比重1.25～1.60に濃縮し、これを200～500℃の加熱空気及び／又は窒素ガスによって流動している平均粒径1～6mmφの不活性担体に供給してコーティングした後、焼成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレン、イソブチレン又は三級ブタノールを分子状酸素を用いて気相接触酸化しそれぞれに対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を合成する少なくともモリブデン、ビスマス及び鉄を含む触媒の製法において、触媒原料を含む混合液又は水性スラリーを比重1.25～1.60に濃縮し、これを200～500℃の加熱空気及び／又は窒素ガスによって流動している平均粒径1～6mmφの不活性担体に供給してコーティングした後、焼成することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プロピレン、イソブチレン又は三級ブタノールを気相接触酸化により、それぞれに対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を合成する際に使用する触媒の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、プロピレンを気相接触酸化してアクロレイン及びアクリル酸を製造する際に用いられる触媒や、イソブチレン又は三級ブタノールを気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒に関し、数多くの提案がなされている。また、それらの触媒の製造法についても数多く提案されている。例えば、特開昭63-315147号公報や特開平2-25443号公報等がある。これらの方法は、触媒原料を含む混合溶液又は水性スラリーを乾燥或は焼成（一次焼成）粉砕し、得られた粉砕品を再スラリー化して担体にコーティングする方法である。この場合、乾燥或は一次焼成した触媒粉末を用いるのは、乾燥或は一次焼成を行わないと担体に付着した触媒成分がその後の焼成（二次焼成）時に粉化、脱落し易いためである。一方、二次焼成を行わないと触媒活性が十分発現しない場合が多く工業触媒としては利用出来ない。しかしながら、触媒原料混合液の乾燥、一次焼成、再度スラリー化そして担体へのコーティングと触媒製造の工程が長く複雑であるため、製造工程の管理が難しく、かつ、再現性に欠けるなどの欠点を有している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、プロピレン、イソブチレン又は三級ブタノールからそれぞれに対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸合成用触媒の製造に当り、工程を短縮した新規な製造法の提供を目的としている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、プロピレン、イソブチレン又は三級ブタノールを分子状酸素を用いて気相接触酸化しそれぞれに対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を合成する少なくともモリブデン、ビスマス及び鉄を含む触媒の製法において、触媒原料を

含む混合液又は水性スラリーを比重1.25～1.60に濃縮し、これを200～500℃の加熱空気及び／又は窒素ガスによって流動している平均粒径1～6mmφの不活性担体に供給してコーティングした後、焼成することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法にある。

【0005】 一般に、触媒の製造に当り触媒原料を含む混合水溶液を乾燥するには各種の触媒乾燥機が用いられる。これらの乾燥機の中には、不活性の加熱粒状物に触媒原料混合水溶液を吹きつけて水分を蒸発させ、粒状物表面に残留する物質を粉状で剥離、脱落させて乾燥物を得ようとするスラリー乾燥機がある。このスラリー乾燥機を用い、特定の条件での触媒水溶液を吹きつけると触媒成分が粒状物に強固に付着し剥離しない現象を生じた。そこで本発明者等は、この触媒成分が付着した粒状物を本発明の技術分野で用いる触媒の製造に当り行われる通常の焼成温度である500℃前後の温度で熱処理しても、触媒の粉化、脱落が極めて少なく、かつ目的とする生成物の収率が高いことを知見し本発明を完成するに至った。

【0006】 従来法は、前述の如く乾燥或は焼成していない触媒原料中にはアンモニウム根や硝酸根などが多量に含まれるため、これを直接担体に付着させて焼成するとこれらが多量に残存してしまうか、或はこれらが分解して除去される際に触媒を粉化し、強度の弱い、即ち、物理的取扱ひ中に触媒物質が担体から剥離脱落し易いため、一度乾燥或は焼成（一次焼成）したものを、担体に付着させていた。本発明は、この乾燥及び一次焼成工程を省略出来る製法である。

【0007】 以下、本発明を詳述する。本発明は、先ず触媒原料を含む混合溶液又は水性スラリーを調製し、その混合溶液又は水性スラリーの比重を1.25～1.60まで濃縮を行う。次に平均粒径1～6mmφの不活性担体を、200～500℃に加熱された空気及び／又は窒素ガスで加熱流動させ、所定の比重に濃縮した混合溶液又は水性スラリーを供給し触媒原料をコーティングする。

【0008】 触媒原料を含む混合溶液又は水性スラリーは、濃縮した後の比重が1.25～1.60の範囲にあることが適当であり、特に1.30～1.55の範囲が好ましい。濃縮後の混合溶液又は水性スラリーの比重が1.25未満では、加熱流動した不活性担体同士の衝突により触媒成分の剥離を生じ、触媒原料を十分にコーティングすることができない。また、濃縮後の混合溶液又は水性スラリーの比重が1.60を超えると、加熱流動した不活性担体にコーティングした触媒原料同士の凝集を生じ、均一にコーティングできなくなる。

【0009】 不活性担体としては、反応を実質的に阻害しないものが選ばれる。この具体例としては、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア等が挙げられ

10

20

30

40

50

る。本発明に用いられる不活性担体の平均粒径は、1～6mmφの範囲にあることが適当であり、特に2～5mmφの範囲が好ましい。平均粒径が1mmφ未満では、触媒原料をコーティングする過程で、触媒原料を含むコーティング品同士の凝集を生じ、均一にコーティングできなくなる。また、平均粒径が6mmφを超えた場合、不活性担体の流動が著しく困難となるため、不活性担体への触媒成分のコーティングができなくなる。

【0010】本発明では、加熱された空気及び／又は窒素ガスで、不活性担体を流動させながら、触媒原料を含む混合溶液又は水性スラリーを吹き付けて、触媒原料を不活性担体へコーティングするが、その際の空気及び／又は窒素の加熱温度としては200～500℃の範囲にあることが適当であり、特に250～450℃の範囲が好ましい。加熱温度が200℃未満では、触媒原料を含む混合溶液又は水性スラリーを不活性担体に吹き付けても、十分に乾燥できず、触媒原料を含むコーティング品同士の凝集を生じてしまう。また、加熱温度が500℃を超えると、触媒の局所的な構造分解を生じ好ましくない。

【0011】所定の比重に濃縮された触媒原料を含む混合溶液又は水性スラリーの不活性担体への供給コーティングの手段の一例を示すと次の通りである。適当なメッシュの金網の上に不活性担体を載せ、金網下方から加熱空気又は窒素ガスを送風して担体を流動させ、上方から触媒原料水溶液を水滴状に降らす。この際下方からの加熱空気量と上方からの水溶液量のバランスをとれば、水溶液が金網の下に落下してくることは無く、触媒原料溶液が担体に付着コーティングされ水分が除去される。

【0012】本発明においては、触媒原料を含む混合溶液又は水性スラリーに、公知の添加剤、例えばセルロース類や無機ファイバー等を加えて調製後、加熱ガスで流動させた不活性担体にコーティングしても差し支えない。

【0013】このようにして得られた触媒は次いで熱処理される。熱処理条件に特に限定はなく、公知の処理条件を適用することができる。通常、熱処理条件としては300～600℃の温度で行われる。

【0014】本発明に用いられる触媒は少なくともその成分にモリブデン、ビスマス及び鉄を含むものであり、その1例を示すと、次の一般式で示される触媒の製法に好ましく用いられる。

一般式  $Mo, Bi, Fe, A, X, Y, Z, Si, O$   
(式中  $Mo, Bi, Fe, Si$  及び  $O$  はそれぞれモリブ

デン、ビスマス、鉄、ケイ素及び酸素を示し、 $A$  はコバルト及びニッケルからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、 $X$  はクロム、鉛、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタル及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、 $Y$  はリン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム、タングステン、アンチモン及びチタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、 $Z$  はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素をそれぞれ示す。 $a, b, c, d, e, f, g, h$  及び  $i$  は各元素の原子比率を示し、 $a=12$  の時  $b=0.01\sim3$ 、 $c=0.01\sim5$ 、 $d=1\sim12$ 、 $e=0\sim8$ 、 $f=0\sim5$ 、 $g=0.001\sim2$ 、 $h=0\sim20$  であり、 $i$  は前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子である。)

【0015】触媒成分の原料としては、各元素の酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、アンモニウム塩、ハロゲン化物などを組み合わせて使用することができる。例えば、モリブデン原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等が使用できる。

【0016】本発明で得られる触媒を用いる反応は、原料のプロピレン、イソブチレン又は三級ブタノールに分子状酸素を加え、前記の触媒の存在下に気相接触酸化を行う。プロピレン、イソブチレン又は三級ブタノール対酸素のモル比は1:0.5～3が好ましい。原料ガスは不活性ガスで希釈して用いることが好ましい。酸素源としては空気を用いることが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気も用いる。反応圧力は常圧から数気圧までが良い。反応温度は200～450℃の範囲で選ぶことができるが、特に250～400℃の範囲が好ましい。反応は固定床でも流動床でも行うことができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明による触媒の製造法及び得られた触媒による反応例を具体的に説明する。文中「部」は重量部を示し、分析はガスクロマトグラフィーによった。実施例及び比較例中の原料オレフィン又は三級ブタノールの反応率、生成する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の選択率及び触媒成分の担持率は以下のように定義される。

【0018】

【数1】

原料オレフィン又は三級ブタノールの反応率 (%)

$$= \frac{\text{反応した原料オレフィン又は三級ブタノールのモル数}}{\text{供給した原料オレフィン又は三級ブタノールのモル数}} \times 100$$

【0019】

【数2】

不飽和アルデヒドの選択率 (%)

$$= \frac{\text{生成した不飽和アルデヒドのモル数}}{\text{反応した原料オレフィン又は三級ブタノールのモル数}} \times 100$$

【0020】

【数3】

不飽和カルボン酸の選択率 (%)

$$= \frac{\text{生成した不飽和カルボン酸のモル数}}{\text{反応した原料オレフィン又は三級ブタノールのモル数}} \times 100$$

【0021】

【数4】

触媒成分の担持率 (%)

$$= \frac{\text{触 媒 成 分}}{\text{触媒成分+不活性担体+(触媒成分及び不活性担体以外の添加剤)}} \times 100$$

## 【0022】実施例1

水1000部にバラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム43.1部及び硝酸カリウム1.4部を加え加熱攪拌した(A液)。別に水600部に60%硝酸41.9部を加え、均一にした後、硝酸ビスマス114.5部を加え溶解した。これに硝酸第二鉄95.3部、硝酸コバルト309.0部及び硝酸亜鉛7.0部を順次加え、更に水400部を加え溶解した(B液)。A液にB液を加え水性スラリーとした後、三酸化アンチモン24.1部を加え、加熱攪拌して該水性スラリーの比重が1.45となるまで濃縮した。

【0023】次に、平均粒径3mmφの不活性担体であるアルミナを、300℃に加熱された空気中で加熱流動させた中に、該水性スラリーを供給しアルミナに触媒成分をコーティングさせた。このようにして得た触媒成分を含むコーティング品を空気雰囲気下500℃で6時間熱処理したものを触媒として用いた。得られた触媒の酸素以外の元素組成(以下同じ)は、Mo<sub>0.1</sub>、W<sub>0.1</sub>、Bi<sub>1</sub>、Fe<sub>1</sub>、Sb<sub>0.1</sub>、Co<sub>0.1</sub>、Zn<sub>0.1</sub>、K<sub>0.01</sub>であった。また、触媒成分の担持率は35%であった。

【0024】この触媒をステンレス製反応管に充填し、プロピレン5%、酸素12%、水蒸気10%及び窒素73%(容量%)の原料混合ガスを接触時間3.6秒で触媒層を通過させ、310℃で反応させた。その結果、プロピレンの反応率99.2%、アクロレインの選択率89.0%、アクリル酸の選択率6.4%であった。

## 【0025】実施例2

実施例1において、加熱流動させるアルミナの平均粒径を2mmφとした外は、実施例1と同様にしてコーティ

ング及び反応を行った。その結果、触媒成分の担持率は38%で、プロピレンの反応率99.4%、アクロレインの選択率88.8%、アクリル酸の選択率6.4%であった。

## 【0026】実施例3

実施例1において、供給する空気の温度を400℃とした外は、実施例1と同様にしてコーティング及び反応を行った。その結果、触媒成分の担持率は35%で、プロピレンの反応率99.3%、アクロレインの選択率88.9%、アクリル酸の選択率6.3%であった。

## 【0027】実施例4

実施例1において、水性スラリーの比重を1.35とした外は、実施例1と同様にしてコーティング及び反応を行った。その結果、触媒成分の担持率は35%で、プロピレンの反応率99.4%、アクロレインの選択率88.6%、アクリル酸の選択率6.4%であった。

## 【0028】実施例5

実施例1において、供給ガスを空気及び窒素の1:1の混合ガスとした外は、実施例1と同様にしてコーティング及び反応を行った。その結果、触媒成分の担持率は35%で、プロピレンの反応率99.2%、アクロレインの選択率89.0%、アクリル酸の選択率6.4%であった。

## 【0029】比較例1

実施例1において、加熱流動させるアルミナの平均粒径を0.5mmφとした外は、実施例1と同様にしてコーティングを行ったところ、触媒原料を含むコーティング品同士の凝集を生じて、均一にコーティングできなかった。

30

40

50

## 【0030】比較例2

実施例1において、加熱流動させるアルミナの平均粒径を7mmφとした外は、実施例1と同様にしてコーティングを行ったところ、アルミナの流動が困難でコーティングできなかった。

## 【0031】比較例3

実施例1において、供給する空気の温度を150℃とした外は、実施例1と同様にしてコーティングを行ったところ、触媒原料を含むコーティング品同士の凝集により、均一にコーティングできなかった。

## 【0032】比較例4

実施例1において、供給する空気の温度を600℃とした外は、実施例1と同様にしてコーティング及び反応を行った。その結果、触媒成分の担持率は35%で、プロピレンの反応率98.2%、アクロレインの選択率88.4%、アクリル酸の選択率6.1%となり、実施例1より低性能の触媒となった。

## 【0033】比較例5

実施例1において、水性スラリーの比重を1.20とした外は、実施例1と同様にしてコーティングを行ったところ、コーティング時に触媒成分の剥離を生じた。

## 【0034】比較例6

実施例1において、水性スラリーの比重を1.65とした外は、実施例1と同様にしてコーティングを行ったところ、触媒原料を含むコーティング品同士の凝集を生じて、均一にコーティングできなかった。

## 【0035】比較例7

実施例1において、水性スラリーを加熱攪拌して水の大部分を蒸発させた。得られたケーキ状物質を120℃で16時間乾燥させた後、350℃で2時間熱処理し、更に粉碎して触媒粉末を得た。このようにして得られた触媒粉末を、遠心流動コーティング装置を用いて、平均粒径3mmφのアルミナにコーティングさせた。コーティング品を実施例1と同様にして熱処理及び反応を行った。その結果、触媒成分の担持率は35%で、プロピレンの反応率99.0%、アクロレインの選択率88.4%、アクリル酸の選択率6.3%であった。

## 【0036】実施例6

水400部に60%硝酸42部を加え均一溶液としたのち、硝酸ビスマス68.7部を加え溶解した。これに硝酸ニッケル274.5部及び三酸化アンチモン24.1部を順次加え溶解、分散させた。この混合液に28%アンモニア水165部を加え白色沈殿物と青色の溶液を得た。これを加熱攪拌し、水の大部分を蒸発させた。得られたスラリー状物質を120℃で16時間乾燥したのち、750℃で2時間熱処理し、微粉碎した。

【0037】水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム18.5部及び硝酸セシウム20.7部を加え、加熱攪拌した(A液)。別に水700部に硝酸第二鉄190.7部、

硝酸コバルト137.3部及び硝酸マグネシウム12

1.0部を順次加え溶解した(B液)。A液にB液を加えスラリー状とした後、20%シリカゾル354.5部及び前記のビスマス-ニッケル-アンチモン化合物の微粉末を加え、加熱攪拌して水性スラリーの比重が1.45になるまで濃縮した。

【0038】次に、平均粒径3mmφの不活性担体であるシリカ-アルミナを、300℃に加熱された空気中で加熱流動させた中に、該水性スラリーを供給しシリカ-アルミナに触媒成分をコーティングさせた。このようにして得た触媒成分を含むコーティング品を空気雰囲気下500℃で6時間熱処理したものを触媒として用いた。得られた触媒の組成は $\text{MoO}_3$ 、 $\text{W}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ で、触媒成分の担持率は30%であった。

【0039】この触媒をステンレス製反応管に充填し、イソブチレン5%、酸素12%、水蒸気10%及び窒素73%(容量%)の原料混合ガスを接触時間3.6秒で触媒層を通過させ、350℃で反応させた。その結果、イソブチレンの反応率97.3%、メタクロレインの選択率89.3%、メタクリル酸の選択率3.1%であった。

## 【0040】実施例7

実施例6において、加熱流動させるシリカ-アルミナの平均粒径を2mmφとした外は、実施例6と同様にしてコーティング及び反応を行った。その結果、触媒成分の担持率は35%で、イソブチレンの反応率97.5%、メタクロレインの選択率89.2%、メタクリル酸の選択率3.1%であった。

## 【0041】実施例8

実施例6において、濃縮後の比重が1.45である水性スラリーに、平均長さ200μの無機ファイバーを触媒成分重量に対し3重量%添加した後、実施例6と同様にして、無機ファイバー含有水性スラリーをコーティングし反応を行った。その結果、触媒成分の担持率は33%で、イソブチレンの反応率97.3%、メタクロレインの選択率89.2%、メタクリル酸の選択率3.2%であった。

## 【0042】実施例9

実施例6において、供給ガスを窒素とした外は、実施例6と同様にしてコーティング及び反応を行った。その結果、触媒成分の担持率は30%で、イソブチレンの反応率97.3%、メタクロレインの選択率89.3%、メタクリル酸の選択率3.1%であった。

## 【0043】比較例8

実施例6において、加熱流動させるシリカ-アルミナの平均粒径を0.5mmφとした外は、実施例6と同様にしてコーティングを行ったところ、触媒成分を含むコーティング品同士の凝集を生じて、均一にコーティングできなかった。

【0044】比較例9

実施例6において、供給する空気の温度を600℃とした外は、実施例6と同様にしてコーティング及び反応を行った。その結果、触媒成分の担持率は30%で、イソブチレンの反応率96.1%、メタクロレインの選択率88.8%、メタクリル酸の選択率3.0%であった。

【0045】比較例10

実施例6において、水性スラリーの比重を1.20とした外は、実施例6と同様にしてコーティングを行ったところ、コーティング時に触媒成分の剥離を生じた。

【0046】比較例11

実施例6において、水性スラリーを加熱攪拌して水の大部分を蒸発させた。得られたケーキ状物質を120℃で16時間乾燥させた後、350℃で2時間熱処理し、更に粉碎して触媒粉末を得た。このようにして得られた触媒粉末を、遠心流動コーティング装置を用いて、平均粒径3mmφのシリカ-アルミナにコーティングさせた。

コーティング品を実施例6と同様にして熱処理及び反応を行った。その結果、触媒成分の担持率は30%で、イソブチレンの反応率96.9%、メタクロレインの選択率89.0%、メタクリル酸の選択率3.1%であった。

【0047】実施例10

実施例6の触媒を用い、原料を三級ブタノールに変え、その他は実施例6と同様にして反応を行った。その結果、三級ブタノールの反応率100%、メタクロレインの選択率88.4%、メタクリル酸の選択率2.5であった。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸合成用触媒の製造工程を短縮し、従来品より優れた反応成績を与える触媒を得ることを可能にしたもので、その工業的意義大である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
51/23		9356-4H		
51/25		9356-4H		
57/05		9356-4H		
// C07B 61/00	300			